

(51)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 d, 04

C 09 d, 5/08

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 12 p, 10/05
22 g, 5/08

Behördeneigentum

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 1948 794

Aktenzeichen: P 19.48 794.6

Anmeldetag: 26. September 1969

Offenlegungstag: 1. April 1971

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung:

4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazole, Verfahren zu ihrer Herstellung
und ihre Verwendung als Korrosionsinhibitoren

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder:

Rhein-Chemie/Rheinau GmbH, 6800 Mannheim

Vertreter: —

(72)

Als Erfinder benannt:

Butula, Ivan, Dr., 6900 Heidelberg

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DR. ELISABETH JUNG, DR. VOLKER VOSSIUS, DIPL.-ING. GERHARD COLDEWEY

Patentanwälte

1948794

8 MÜNCHEN 23 · CLEMENSSTRASSE 30 · TELEFON 345067 · TELEGRAMM-ADRESSE: INVENT/MÜNCHEN · TELEX 5-29686

u.Z.: E 591 (Vo/Hu)

26. September 1969

Rhein-Chemie-Rheinau GmbH,
Mannheim Rheinau

4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazole, Verfahren zu ihrer Herstellung
und ihre Verwendung als Korrosionseinheiten
inhibitoren.

Die 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazole sind bisher wenig bekannt. Durch Totalsynthese wurden einige Tetrahydrobenzotriazol-Derivate hergestellt; vgl. K. Adler und W. Steni, Liebigs Annalen der Chemie, 501, S. 47 (1933); G. Wittig und W. Krebs, Chem. Ber. 94, S. 3274 (1961); R. Fusco et al., Gazz. Chim. Ital. 91, S. 849 und 933 (1961).

Dagegen sind zahlreiche Benzotriazol-Derivate leicht zugänglich, sie zeigten sich aber gegen Reduktionsmittel als sehr widerstandsfähig. So konnte 1-Hydroxymethyl-benzotriazol mit LiAlH_4 oder Raney-Nickel oder Pd-Kohle als Katalysator nicht hydriert werden, (vgl. Gaylord, J. Am. Chem. Soc. 76, S. 285 (1954)). Ebenso konnte 1-Phenyl-benzotriazol weder mit LiAlH_4 noch mit Raney-Nickel als Katalysator hydriert werden; bei der Reduktion mit Zinkamalgam wurde der Triazolring im Benzotriazol gespalten unter Bildung von 2-Amino-diphenylamin; vgl. Masao Wakae et al., OSAKA TURITSU

KOGYO

109814/2238

SHOREIKAN HOKOKU No. 27, S. 46-47 (1962) - C.A. 61 3096b (1964). Ähnliche reduktive Spaltungen im Triazolring des Benzotriazols unter Bildung von Phenylendiamin-Derivaten wurden in der Literatur beschrieben; vgl. Stetter, Chem. Ber. 86, S. 69 (1953) und Burton et al., J. Chem. Soc. (London), Sect. C 1968, S. 1268 - 1273.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß Benzotriazol selbst sowie die verschiedensten substituierten Benzotriazole mit Palladium-, Platin- oder Rhodium-Katalysatoren unter bestimmten Bedingungen glatt, rasch und in guten Ausbeuten zu den entsprechenden 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazolen hydriert werden können.

Aufgabe der Erfindung ist es somit, neue 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazole zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung bekannter und bisher nicht bekannter 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazole zur Verfügung zu stellen, das technisch einfach durchführbar ist und rasch und in hohen Ausbeuten verläuft.

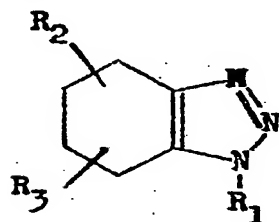
Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, neue Säureadditionssalze und quartäre Ammoniumsalze der Tetrahydrobenzotriazole sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, neue Tetrahydrobenzotriazole und ihre Salze zur Verfügung zu stellen, die

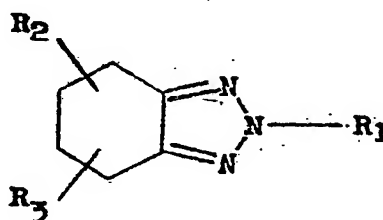
als Korrosionsinhibitoren, Säurepassivierungsmittel, Inhibitoren für Sparbeizen, Alterungsschutzmittel in Mineralölen, Schmierölen, Heizölen und Gummi, als Zwischenprodukte zur Herstellung von Arzneimitteln, Farbstoffen, z.B. Azofarbstoffen, landwirtschaftlichen Chemikalien, Färbereihilfsmitteln, Polymerisationskatalysatoren für Isocyanat-Additionsreaktionen und als Härtungsmittel für Epoxydharze verwendet werden können. Die quartären Ammoniumsalze der Tetrahydrobenzotriazole eignen sich als Tenside.

Weitere Aufgaben gehen aus der Beschreibung hervor.

Die neuen 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazole haben die allgemeine Formel Ia und Ib



Ia



Ib

in der R_1 ein Wasserstoffatom, ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ein 5- oder 6-gliedriger Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl- oder Cycloalkyl-alkylrest mit 1 bis 18, vorzugsweise mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, ein Glukosyl-, Arabinosyl-, Xylosyl-, Ribosyl- oder ein anderer von Hexosen, Pentosen oder Tetrosen abgeleiteter Zuckerrest ist, oder R_1 den Rest A-Z bedeutet, in dem A ein unverzweigter oder verzweigter

Alkylenrest mit 1 bis 4 C-Atomen und Z eine Amino-, niedere Monoalkylamino-, niedere Dialkylamino-, Morpholino-, N-Pyrrolidino-, N-Piperidino-, N-Piperazino-, N'-niedere Alkyl-N-piperazino-, N'-(-Hydroxy-niedere-alkyl)-N-piperazino- oder N'-(-Hydroxyalkoxy-niedere-alkyl)-N-piperazinogruppe, eine Hydroxyalkyl- oder eine Carboxyalkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, eine Dialkylaminoäthylaminocarbonylalkyl- oder Dialkylaminoäthoxycarbonylalkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen in den Alkylresten, ein Carboxy-cyclohexylrest, ein Phenyl-, Alkylphenyl- oder ein Alkoxyphenylrest mit 1 oder 2 C-Atomen im Alkyl- bzw. Alkoxyrest, ein Fluor-, Trifluormethyl- oder ein Carboxyphenylrest, ein Phenylalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, ein Fluorphenylalkyl-, Carboxyphenylalkyl- oder ein Acylaminophenylalkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen im Acylrest, ein Imidazolylalkyl-, Triazolylalkyl- oder Tetrazolylalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, R₂ ein Wasserstoffatom, ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ein Cyclohexyl- oder Phenylrest, eine Carboxylgruppe oder ein Alkoxycarbonylrest mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkoxyrest und R₃ ein Wasserstoffatom oder ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen ist, ausgenommen 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazol, 1-Phenyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol und 1-Phenyl-5-methyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol.

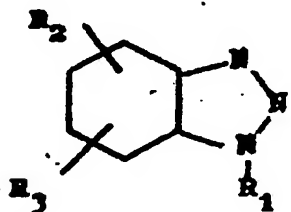
Die Ausdrücke niederer Alkylrest, niederer Alkylenrest, nie-

der Alkylamino-, Dialkylamino- oder Alkylendiaminogruppe bezeichnen Reste mit 1 bis 8 C-Atomen.

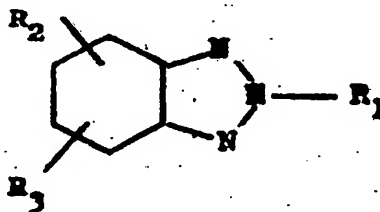
Die Salze ^{der} 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazole sind die Salze von anorganischen oder organischen Säuren, sowie die quartären Ammoniumsalze. Beispiele für zur Salzbildung geeignete anorganische Säuren sind die Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure und Perchlorsäure. Beispiele für geeignete organische Säuren sind Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren, aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Sulfonsäuren, wie Petroleumsulfonsäuren, Mahagonisulfonsäuren, p-Toluolsulfonsäure und p-Dodecylbenzolsulfonsäure und Pikrinsäure.

Die quartären Ammoniumsalze leiten sich von üblichen Alkylierungsmitteln ab, wie Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylalkylhalogeniden, z.B. Methylbromid und Äthyljodid oder Dialkylsulfaten.

Die Erfindung betrifft auch ein neues Verfahren zur Herstellung der bekannten und bisher nicht bekannten 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazole der allgemeinen Formel Ia und Ib



Ia



Ib

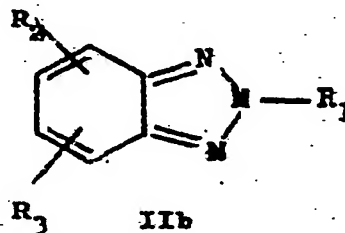
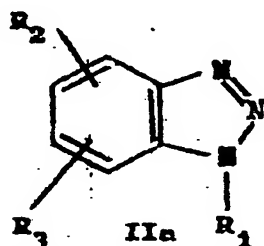
und ihrer Salze mit Säuren und quartären Ammoniumsalze, in der R_1 ein Wasserstoffatom, ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl- oder/ ein 5- oder 6-gliedriger/Cycloalkyl-alkylrest mit 1 bis 18, vorzugsweise mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, ein Glukosyl-, Arabinosyl-, Xylosyl-, Ribosyl- oder ein anderer von Hexosen, Pentosen oder Tetrosen abgeleiteter Zuckerrest ist, oder R_1 den Rest A-Z bedeutet, in dem A ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und Z eine Amino-, niedere Monoalkylamino-, niedere Dialkylamino-, Morpholino-, N-Pyrrolidino-, N-Piperidino-, N-Piperazino-, N'-niedere Alkyl-N-piperazino, N'-(-Hydroxy-niedere-alkyl)-N-piperazino- oder N'-(-Hydroxyalkoxy-niedere-alkyl)-N-piperazinogruppe, eine Hydroxyalkyl- oder eine Carboxyalkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, eine Dialkylaminoäthylaminocarbonylalkyl- oder Dialkylaminoäthoxycarbonylalkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen in den Alkylresten, ein Carboxy-cyclohexylrest, ein Phenyl-, Alkylphenyl- oder ein Alkoxyphenylrest mit 1 oder 2 C-Atomen im Alkyl- bzw. Alkoxyrest, ein Fluor-, Trifluormethyl- oder ein Carboxyphenylrest, ein Phenylalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, ein Fluorphenylalkyl-, Carboxyphenylalkyl- oder ein Acylaminophenylalkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen im Acylrest, ein Imidazolylalkyl-, Triazolylalkyl- oder Tetrazolylalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, R_2 ein Wasserstoffatom, ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ein Cyclohexyl- oder Phenylrest, eine Carboxylgruppe oder ein Alkoxy-carbonylrest mit 1 bis 4 C-Atomen

109814/2238

men im Alkoxyrest und R_3 ein Wasserstoffatom oder ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen ist.

Die Ausdrücke niederer Alkylrest, niederer Alkyl^{am}rest, niedere Alkylamino-, Dialkylamino- oder Alkylendiaminogruppe bezeichnen Reste mit 1 bis 8 C-Atomen.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein Benzotriazol der allgemeinen Formel IIa oder IIb



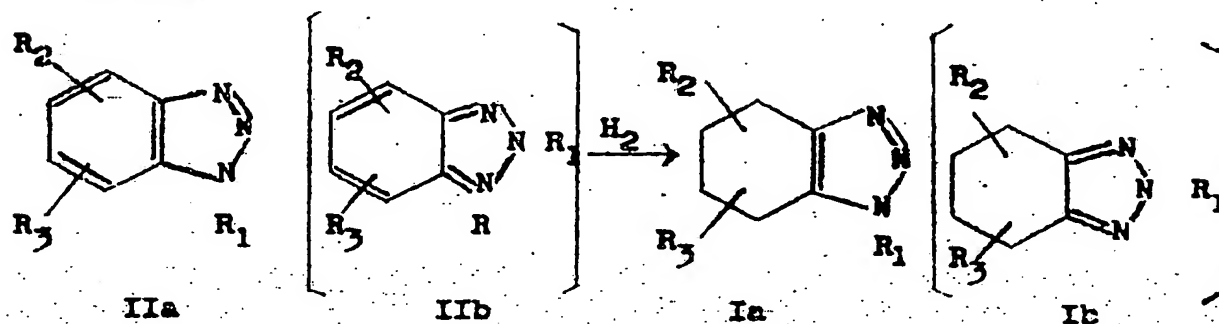
in der R_1 , R_2 und R_3 die vorstehend angegebene Bedeutung haben oder deren hydrierbare ungesättigte Vorläufer sind, entweder

- in Form des Säureadditionssalzes oder
- in Form der freien Base und in Gegenwart von mindestens 1 Äquivalent Säure je basische Gruppe oder
- in Form der freien Base

in Gegenwart von Palladium-, Platin- oder Rhodium-Katalysatoren hydriert und gegebenenfalls das erhaltene Salz des 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazols in bekannter Weise in die freie Base verwandelt und gegebenenfalls die freie Base in ein Säureadditionssalz oder quartäres Ammoniumsalz überführt.

Das neue Verfahren der Erfindung zur Herstellung von 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazol-Derivaten verläuft nach folgendem

Schema:



Sofern die Reste R_1 , R_2 , R_3 und R_4 hydrierbare Gruppen sind oder tragen, können sie unter bestimmten Bedingungen ebenfalls hydriert werden. Es handelt sich bei dem neuen Verfahren der Erfindung um eine Kernhydrierung des Benzolkernes in Benzotriazol, wobei Substitutionseffekte völlig entfallen. Eventuell andere vorhandene aromatische Reste werden bei Normaldruck nicht oder nur schwer angegriffen. Bei höheren Reaktionstemperaturen und Reaktionsdrücken lassen sich im allgemeinen nach Abbrechen der Hydrierung bei der berechneten Menge des aufgenommenen Wasserstoffs auch die 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazol-Derivate herstellen. Bei weiterem Hydrieren, besonders unter Verwendung von Rhodium- oder Platin als Katalysator, können auch die anderen aromatischen Reste hydriert werden.

So wird z.B. nach dem Verfahren der Erfindung 1-Phenylbenzotriazol bei 80°C und einem Druck von 1 kg/cm² nur zu 1-Phenyl-4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazol hydriert. Beim Durchhydrieren bei 120°C und einem Wasserstoffdruck von 50 kg/cm²

erhält man das 2-Cyclohexyl-4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazol. Bei der Hydrierung von Pyridyl-substituierten Benzotriazolen nach dem Verfahren der Erfindung wird zuerst der Pyridinkern und anschließend der Benzolkern abgesättigt.

Als Katalysatoren können im Verfahren der Erfindung übliche Palladium-Platin- oder Rhodium-Katalysatoren allein oder auf verschiedenen Trägern verwendet werden. Vorzugsweise werden die auf Trägern aufgetragenen Katalysatoren verwendet. Beispiele für geeignete Trägersubstanzen sind Kieselsäure, Diatomeenerde, Aluminiumoxid, Bimsstein, Asbest, Kohle, Titandioxid, Bariumsulfat, Vermikulit und Kieselgel. Bevorzugte Träger sind Aktivkohle, Bariumsulfat, Titandioxid, Aluminiumoxid und Kieselgel. In den Trägerkatalysatoren sind die Platinmetalle normalerweise in Mengen von etwa 2 bis 10% enthalten. Die Katalysatoren können nach gründlichem Auswaschen, z.B. mit Wasser, Methanol oder Eisessig, mehrmals verwendet werden.

Das Verfahren der Erfindung wird in einem Lösungs- oder Verdünnungsmittel durchgeführt, in welchem das eingesetzte Benzotriazol zumindest teilweise löslich ist. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Wasser, Essigsäure, Propionsäure, nieder aliphatische Alkohole, Glykoläther, Diäthyläther, Tetrahydrofuran oder deren Gemische.

In einigen Fällen gelingt das Hydrieren der Benzotriazole ohne Zusatz von starken Säuren. Vorzugsweise wird das Ver-

fahren der Erfindung in Gegenwart von starken Säuren durchgeführt oder es werden die Säureadditionssalze eingesetzt.

Das Verfahren der Erfindung kann in einem verhältnismäßig weiten Temperaturbereich bei Normaldruck oder Überdruck durchgeführt werden. Der bevorzugte Temperaturbereich bei Normaldruck liegt bei etwa 0°C, bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels oder Verdünnungsmittels. Unter diesen Bedingungen wird bevorzugt der Palladium-Katalysator verwendet. Bei Arbeiten mit Überdruck wird bevorzugt der Palladium- oder Rhodium-Katalysator verwendet; sollen gegebenenfalls vorhandene aromatische Substituenten ebenfalls hydriert werden, hydriert man je nach der Verbindung mit Rhodium-, Palladium- oder Platin-Katalysatoren. Die Hydrierung kann bei Drücken von Normaldruck bis zu etwa 120 kg/cm² oder mehr durchgeführt werden. Die Hydrierung kann auch bei höheren Drücken und Temperaturen durchgeführt werden, wenn die zu hydrierenden Verbindungen oder Hydrierungsprodukte es erlauben oder erfordern.

In den nachstehenden Tabellen I bis IV sind die Hydrierungsergebnisse der Hydrierung von Benzotriazolen unter verschiedenen Bedingungen angegeben.

Tabelle I

Hydrierung von 10 mMol Benzotriazol in 30 ml Lösungsmittel bei Normaldruck bzw. 20 mMol Benzotriazol in 50 ml Lösungsmittel bei 60 atü an verschiedenen 5%igen Kohleträgerkatalysatoren.

| Versuch Nr. | Benzo- tria- zol gr. | Katalysator- metall | Lösungs- mittel | Temp., °C | Druck, atü | Hydrierungsdauer (Std.) | |
|----------------|-------------------------------|------------------------|---|--------------|---------------|----------------------------|----------------------------------|
| | | | | | | 1/2 | Ende |
| 1 | 1,2 | Pd (0,1) | Äthanol | 60 | 1 | 5,2 | weiter sehr langsam hydrieren |
| 2 | 1,2 | Pt (0,1) | - " - | 60 | 1 | 11,0 | nach 30 Std. nicht durchhydriert |
| 3 | 1,2 | Rh (0,1) | - " - | 60 | 1 | Keine Hydrierung | |
| 4 | 1,2 | Pd (0,1) | AcOH | 60 | 1 | 1,6 | 3,8 |
| 5 | 1,2 | Pt (0,1) | AcOH | 60 | 1 | 4,0 | nicht bestimmt |
| 6 | 1,2 | Rh (0,1) | AcOH | 60 | 1 | Keine Hydrierung | |
| 7 | 1,2 | Pd (0,1) | AcOH + 1,1 g HClO ₄ | 60 | 1 | 0,25 | 0,6 |
| 8 | 1,2 | Pt (0,1) | - " - | 60 | 1 | 1,0 | 2,2 |
| 9 | 1,2 | Rh (0,1) | - " - | 60 | 1 | 4,0 | 9,5 |
| 10 | 2,4 | Pd (0,025) | Wasser + 1,0 g H ₂ SO ₄ | 120 | 60 | 0,3 | 0,7 |
| 11 | 2,4 | Pt (0,025) | - " - | 120 | 60 | 0,25 | 0,5 |
| 12 | 2,4 | Rh (0,025) | - " - | 120 | 60 | 0,25 | 0,5 |

Tabelle II

Hydrierung von 10 mMol 5-Carboxy-benzotriazol in 30 ml Lösungsmittel bei 1 atü bzw. 20 mMol 5-Carboxy-benzotriazol in 50 ml Lösungsmittel bei 60 atü an verschiedenen 5%igen Kohleträgerkatalysatoren.

| Versuch-Nr. | 5-Carboxy-triazol gr. | Katalysator-metall | Lösungsmittel | Temp. °C | Druck, atü | Hydrierungszeit (Std.) | |
|-------------|-----------------------|--------------------|--------------------------------|----------|------------|------------------------|----------------|
| | | | | | | 1/2 | Ende |
| 1 | 1,6 | Pd (0,1) | AcOH | 60 | 1 | 2,5 | 6,0 |
| 2 | 1,6 | Pt (0,1) | AcOH | 60 | 1 | langsame Hydrierung | |
| 3 | 1,6 | Rh (0,1) | AcOH | 60 | 1 | langsame Hydrierung | |
| 4 | 1,6 | Pd (0,1) | AcOH + 1,1 g HClO ₄ | 60 | 1 | 1,1 | 2,5 |
| 5 | 1,6 | Pt (0,1) | - " - | 60 | 1 | 5,0 | nicht bestimmt |
| 6 | 1,6 | Rh (0,1) | - " - | 60 | 1 | 4,5 | nicht bestimmt |
| 7 | 2,4 | Pd (0,025) | - " - | 120 | 60 | 0,3 | 0,7 |
| 8 | 2,4 | Pt (0,025) | - " - | 120 | 60 | 0,8 | 1,7 |
| 9 | 2,4 | Rh (0,025) | - " - | 120 | 60 | 0,3 | 0,6 |

Bei Drücken von 60 atü und 120°C wurde in den Versuchen 1 bis 3 rasche Hydrierung erhalten.

109314/2238

BAD ORIGINAL

Tabelle III

Hydrierung von 20 mMol (2,9 g) 5,7-Dimethyl-benzotriazol an 1,5 g Pd/BaSO₄ in 30 ml Lösungsmittel bei 120°C und 60 atü.

| Versuch Nr. | Lösungsmittel | Hydrierungszeit | |
|----------------|--|-----------------|------|
| | | 1/2 | Ende |
| 1 | Eisessig | 5 | 11 |
| 2 | Eisessig + H ₂ SO ₄ | 0,8 | 1,7 |

Die am schwersten hydrierbaren, in N-Stellung nicht substituierten Benzotriazole, wie z.B. Benzotriazol selbst (Tabelle I), sowie im Benzolkern des Benzotriazols substituierte Benzotriazole, wie z.B. 5-Carboxy-(Tabelle II), 5-Methyl- und 5,7-Dimethyl-benzotriazol (Tabelle III), werden in neutralen Lösungsmitteln, aber auch bisweilen in Eisessig sehr langsam und oft unvollkommen hydriert. In Form ihrer Salze der starken Säuren verläuft die Hydrierung schnell und vollkommen (Tabelle I, Versuch 7, Tabelle II, Versuche 4 - 9, Tabelle II, Versuch 2). Hier zeigt sich sehr deutlich, daß die sonst unter bekannten, für schwierige Hydrierungen gewählten Bedingungen (Platin und Eisessig) nicht ausreichen, um die Hydrierung zum Erfolg zu führen (Tabelle II, Versuch 2). Erst nach Zugabe von starken Säuren wird die Hydrierung in guten Ausbeuten durchgeführt (Tabelle II, Versuche 5 und 8). Die Aktivität der Platinmetalle fällt bei der Hydrierung bei Normaldruck und Raumtempera-

tur in Richtung $\text{Pd} > \text{Pt} \geq \text{Rh}$, bei höherem Druck und höherer Temperatur in Richtung $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt}$ ab.

Wesentlich leichter werden die in N-Stellung, besonders die in 2-N-Stellung substituierten Benzotriazole. Hier gelingt die Hydrierung auch manchmal in neutralen Lösungsmitteln, wie Äthanol, Dioxan oder Tetrahydrofuran. Es zeigt sich jedoch, daß die Hydrierungsgeschwindigkeit stark ansteigt, wenn zur Hydrierlösung starke Säuren zugesetzt werden (Tabelle IV).

Tabelle IV

Hydrierung von 10 mMol 2-Äthyl-benzotriazol in 30 ml Lösungsmittel an 1 g 5 %-igem Pd/TiO_2 -Katalysator bei 60°C und 1 atü.

| Versuch Nr. | Lösungsmittel | Hydrierungszeit | |
|-------------|-------------------------------------|-----------------|------|
| | | 1/2 | Ende |
| 1 | Äthanol | 4,0 | 9,0 |
| 2 | Eisessig | 1,5 | 3,2 |
| 3 | Eisessig + 1,1 g HClO_4 | 0,15 | 0,35 |

Ein wesentlicher Teil der Erfindung besteht also auch in der richtigen Auswahl von "Lösungsmitteln". Außer Essigsäure oder anderen niederen Carbonsäuren können im allgemeinen Wasser oder andere polare Lösungsmittel, wie niedere aliphatische

BAD ORIGINAL

109814/2238

Alkohole, Glykoläther, Diäthyläther oder Tetrahydrofuran verwendet werden, wenn die zu hydrierende Verbindung in Form ihres Salzes mit einer anorganischen oder organischen Säure verwendet wird, oder aber, wenn zu diesem Lösungsmittel diese Säuren in einer Menge von mindestens 1 Äquivalent je basische Gruppe zugesetzt werden. Verwendet man einen Unterschub von Säuren, so kommt es entweder zu keiner Hydrierung oder die Hydrierung verläuft sehr langsam und manchmal unvollständig.

Aus den Tabellen I - IV ist ersichtlich, daß die Hydrierungsgeschwindigkeit von der Art der verwendeten Katalysatoren und Lösungsmittel aber auch von der Temperatur und dem Druck abhängt.

Daraus ergeben sich die bevorzugten und wirtschaftlichsten Hydrierungsbedingungen für das Verfahren der Erfindung: Man hydriert im allgemeinen mit Pd-, Pt- oder Rh-Trägerkatalysatoren in Eisessig, verdünnter Essigsäure oder Wasser unter Zusatz von mindestens äquimolaren Mengen an starken Säuren, z.B. HCl , H_2SO_4 , HClO_4 usw., wobei alle vorhandenen basischen Stickstoffgruppen mit Säure neutralisiert sind und gegebenenfalls Säure im Überschub vorhanden sein kann, bei einer Temperatur von $20 - 120^\circ\text{C}$ und bei einem Wasserstoffdruck von $1 - 80 \text{ kg/cm}^2$. Besonders wirtschaftlich hydriert man in Wasser mit Rhodium- oder Palladium-Katalysatoren unter Zusatz von starken Säuren bei erhöhtem Druck und erhöhten Temperaturen.

Im Verfahren der Erfindung entstehen dann die Salze der Tetra-

hydrobenzotriazole. Zur Gewinnung der freien Basen bedient man sich der Verfahren, die nachstehend in den Hydrierungsmethoden A bis D im allgemeinen erläutert sind. Die Methoden A bis C eignen sich zur Gewinnung solcher Tetrahydrobenzotriazole, die mit Basen keine Salze bilden. Die Tetrahydrobenzotriazole, die mit Basen Salze bilden, werden nach der Methode D aufgearbeitet. Teile beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

Hydrierungsmethoden:

- zu
- A) 1 Teil der/hydrierenden Verbindung wird mit 0,01 - 1 Teil eines 5%-igen Pd-, Pt- oder Rh-Trägerkatalysators in 10 bis 20 Teilen Lösungsmittel bei Normaldruck in einem mit Magnetrührer versehenen Kolben bei höherem Druck in einem Autoklaven hydriert. Die Reaktionstemperaturen und -drücke sind in Tabelle V angegeben. Nachdem die berechnete Menge an Wasserstoff aufgenommen ist, wird der Katalysator abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Der Rückstand wird dann in Wasser gelöst, mit Natronlauge alkalisch gemacht und das Hydrierungsprodukt abfiltriert und notfalls mit einem Lösungsmittel extrahiert. Das Rohprodukt wird aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert.
- B) Die Hydrierung wird wie unter A) durchgeführt. Der Katalysator wird abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung alkalisch gemacht und das Hydrierungsprodukt mit Chloroform, Trichloräthylen,

Benzol oder anderen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln extrahiert. Der Extrakt wird über einem Trocknungsmittel getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und das flüssige Produkt im Hochvakuum destilliert oder in das Hydrochlorid übergeführt.

C) Hydrierung wie unter A)

Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Einengen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit Alkali in der Menge versetzt, die der bei der Hydrierung vorhandener Säuremenge äquivalent ist. Nach dem Abkühlen wird das ausgefallene Hydrierungsprodukt abfiltriert.

D) Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird das Filtrat eingeeengt, die der anorganischen Säure äquivalente Menge an Alkali zugegeben und die Lösung zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit Methanol oder Aceton extrahiert, der Extrakt eingeeengt und falls das Hydrierungsprodukt nicht kristallisiert, mit Äther oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel ausgefällt.

E) Methoden zur Herstellung quartärer Ammoniumsalze:

Für Tetrahydrobenzotriazole der allgemeinen Formel Ia und Ib, in der R_1 unterschiedlich von Wasserstoff ist:

1 Mol Tetrahydroverbindung wird in wenig Methanol gelöst und die Lösung mit 1 Mol eines Alkyl-, Cycloalkyl- oder

Arylalkylhalogenids versetzt und entweder längere Zeit bei Raumtemperatur oder kürzere Zeit unter Erwärmen reagieren gelassen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt das quartäre Ammoniumsalz in fast reiner Form zurück.

- F) Für Tetrahydrobenzotriazole der allgemeinen Formel Ia, in der R_1 ein Wasserstoffatom ist: Das Tetrahydrobenzotriazol wird zuerst nach bekannten Methoden mit einem Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylalkylhalogenid bzw. -sulfat in die entsprechende 1- bzw. 2-substituierte Verbindung übergeführt.

Die oft entstehenden Mischungen von 1- und 2-Isomeren können gegebenenfalls getrennt werden und nach (E) in die entsprechenden quartären Salze umgewandelt werden.

Manchmal kann man in guten Ausbeuten auf folgende Weise verfahren: 1 Mol der Tetrahydroverbindung wird gemäß (E) mit 1 Mol eines Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylalkylhalogenids umgesetzt. Danach wird 1,1 Mol Natriumhydroxyd zugegeben und das Reaktionsgemisch eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach weiterer Zugabe von 1 Mol Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylalkylhalogenid wird die Mischung noch eine Stunde unter Rückfluß gekocht und danach wird ausgefallenes Natriumsalz abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Es hinterbleibt das quartäre Ammoniumsalz.

In der nachfolgenden Tabelle V sind Beispiele, für die nach dem Verfahren der Erfindung herstellbaren Tetrahydrobenzotriazole angegeben.

Tabelle V

| Ausgangsverbindung (IIa, IIb) | | | Hydrierungsbedingungen | | | | Endprodukt (Ia, Ib) | | |
|----------------------------------|----------------|----------------|------------------------|----------------------|--|-----------------------|---|----------------|---------|
| R ₁ | R ₂ | R ₃ | Methode | Katalysator | Lösungsmittel | Temp. °C Druck atü | Verbindung | Nr. Ausbeute % | Fp., °C |
| H | H | H | A | Pd/BaSO ₄ | H ₂ + H ₂ SO ₄ | $\frac{120}{60}$ | 4,5,6,7-Tetrahydro- benzotriazol | 1 86 | 75 |
| 1-Äthyl | H | H | B | Pd/TiO ₂ | AcOH | $\frac{80}{1}$ | 1-Äthyl-4,5,6,7- tetrahydrobenzo- triazol | 2 93 | flüssig |
| 2-Äthyl | H | H | B | Pt/Kohle | AcOH | $\frac{60}{1}$ | 2-Äthyl-4,5,6,7- tetrahydro- benzotriazol | 3 92 | flüssig |
| 1-Hexa- decyl | | H | A | Pd/Kohle | H ₂ + HCl | $\frac{60}{60}$ | 1-Hexadecyl- 4,5,6,7-tetra- hydrobenzotriazol | 4 89 | 51 |
| 1-Carb- oxyäthyl | H | H | C | Rh/Kohle | AcOH | $\frac{120}{60}$ | 1-Carboxyäthyl- 4,5,6,7-tetra- hydrobenzotriazol | 5 90 | 156 |
| 1-Meth- oxycarbo- nyläthyl | H | H | B | Rh/Kohle | AcOH | $\frac{120}{60}$ | 1-Methoxycarbonyl- äthyl-4,5,6,7- tetrahydrobenzo- triazol | 6 96 | flüssig |

| | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|----------------|--------------|---|----------------------|--|------------------|--|----|----|-----|
| 1- Carb- oxypropyl (2) | H | H | C | Pt/Kohle | H ₂ O + H ₂ SO ₄ | $\frac{60}{1}$ | 1- Carboxy-Propyl- (2) -4,5,6,7-Tetra- hydrobenzotriazol | 7 | 88 | 178 |
| 1-Phenyl | H | H | A | Pd/TiO ₂ | AcOH + H ₂ SO ₄ | $\frac{80}{1}$ | 1-Phenyl-4,5,6,7- tetrahydrobenzo- triazol | 8 | 94 | 119 |
| 1-Phenyl | H | H | A | Rh/Kohle | AcOH + HClO ₄ | $\frac{120}{60}$ | 1-Cyclohexyl-4,5,6, 7-tetrahydrobenzo- triazol | 9 | 90 | 103 |
| 1-Benzyl | H | H | A | Rh/Kohle | AcOH | $\frac{120}{60}$ | 1-Cyclohexylmethyl- 4,5,6,7-tetrahydro- benzotriazol | 10 | 55 | 93 |
| 1- 4- Acetami- nobenzyl | H | H | | Pd/BaSO ₄ | AcOH + H ₂ SO ₄ | $\frac{120}{60}$ | 1- 4-Acetaminobenzyl- 4,5,6,7-tetrahydro- benzotriazol | 11 | 62 | 195 |
| H | 5- Methyl | H | A | Pd/TiO ₂ | AcOH + HClO ₄ | $\frac{120}{60}$ | 5-Methyl-4,5,6,7- tetrahydrobenzo- triazol | 12 | 82 | 57 |
| H | 5-Carb- oxy | H | D | Pd/Kohle | AcOH + HClO ₄ | $\frac{120}{60}$ | 5-Carboxy-4,5,6,7- tetrahydrobenzo- triazol | 13 | 85 | 182 |
| H | 4- Methyl | 6- Methyl | A | Pt/BaSO ₄ | H ₂ O + H ₂ SO ₄ | $\frac{120}{60}$ | 4,6-Dimethyl-4,5,- 6,7-tetrahydro- benzotriazol | 14 | 83 | 82 |

| | | | | | | | | | | |
|-------------|---------------------|----------|---|---------------------|------|------------------|--|----|----|---------|
| 1-H | 5-Methyl | 6-Methyl | B | PtO ₂ | AcOH | $\frac{120}{60}$ | 5,6-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol | 15 | 93 | flüssig |
| 1-Hexadecyl | 5-Methoxy-carbo-nyl | H | A | Pd/TiO ₂ | AcOH | $\frac{60}{1}$ | 1-Hexadecyl-5-Methoxycarbonyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol | 16 | 73 | 46 |

Die Tetrahydrobenzotriazole sind durch das IR-Spektrum eindeutig charakterisiert. Die für die unhydrierten Benzotriazole charakteristischen aromatischen Schwingungen des Benzolkerns (je nach Art der Substitution zwischen 670 und 900 cm^{-1}) treten bei den hydrierten Verbindungen nicht mehr auf. Die für den Triazolkern charakteristische (HN)asso. Absorption (zwischen 2400 und 3500 cm^{-1}) bleibt bei den in N-Stellung unsubstituierten Verbindungen erhalten.

Die nach dem Verfahren der Erfindung herstellbaren Tetrahydrobenzotriazole können für die verschiedensten Zwecke verwendet werden, z.B. als Korrosionsinhibitoren insbesondere für Kupfer und Kupferlegierungen, Säurepassivierungsmittel für Eisen und Stahl, Inhibitoren für Sparbeizen, Alterungsschutzmittel in Mineralölen, Heizölen und Gummi, als Zwischenprodukte zur Herstellung von Pharmazeutika und landwirtschaftlichen Chemikalien. Die quartären Ammoniumsalze der Tetrahydrobenzotriazole besitzen eine ausgesprochene Tensidwirkung und eignen sich z.B. zum Benetzen und Weichmachen von Textilien.

An einigen Beispielen wird die Verwendung von 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazolen als Metalldesaktivator in Schmierölen erläutert. Entsprechend ASTM-Prüfnorm D 130 wird ein Kupferstreifen in ein korrosives, Schwefel enthaltendes Mineralöl (Erst raffinat SAE 10 mit geschwefeltem Spermöl auf $0,5\%$ Gesamtschwefel eingestellt), bei erhöhter Temperatur unter Zusatz von $0,025\%$ der zu prüfenden Verbindung eingetaucht.

1948794

-23-

Der Grad der Verfärbung des Kupferstreifens gilt als Maß für die passivierende Wirkung der Verbindung und wird nach ASTM - D 130 - Farbtabelle - benotet.

109814/2238

| Ver- suche Nr. | Verbindung | Temperatur = 100°C | | | Temperatur = 135°C | | |
|----------------------|--|--------------------|----------|----------|--------------------|----------|----------|
| | | 24 Std. | 120 Std. | 240 Std. | 24 Std. | 120 Std. | 240 Std. |
| 1 | - | 3 a | 4 a | 4 a | 3 b | 4 c | 4 c |
| 2 | 2-Mercapto- benzo- triazol | 1 a | 3 a | 3 a | 4 a | 4 c | 4 c |
| 3 | 2,5-Di- alkyl- mercapto- 1,3,4- thiadia- zol *) | 1 a | 1 b | 3 a | 3 b | 4 a | 4 a |
| 4 | 4,5,6,7- Tetrahydro- benzotria- zol | 1 a | 1 a | 1 a | 3 a | 3 a | 3 b |
| 5 | 5-Methyl- tetrahydro- benzotria- zol | 1 b | 3 a | 3 a | 3 a | 3 a | 3 a |
| 6 | 4,6-Di- methyl- 4,5,6,7- tetrahydro- benzotria- zol | 1 b | 3 a | 3 a | 3 a | 3 a | 3 b |
| 7 | 1-Phenyl- 4,5,6,7- tetrahydro- benzotria- zol | 1 b | 3 a | 3 a | 3 a | 3 a | 3 b |

*) Amoco 150 Inhibitor

4a → 4c bedeutet stark zunehmende Korrosion.

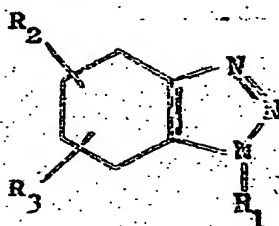
Wie aus der Tabelle ersichtlich, zeigen die hydrierten Benzotriazole besonders bei erhöhter Temperatur bessere Wirkung als die allgemein verwendeten Benzothiazol- bzw. Thiazol-Derivate (Versuch 2 und 3).

Patentansprüche:

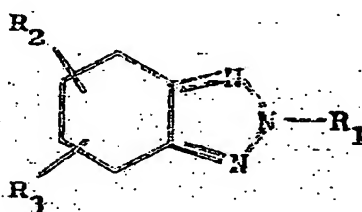
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazole der allgemeinen Formel

Ia und Ib



Ia



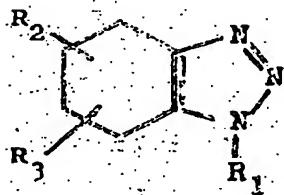
Ib

in der R_1 ein Wasserstoffatom, ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ein 5- oder 6-gliedriger Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl- oder Cycloalkyl-alkylrest mit 1 bis 18, vorzugsweise mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, ein Glukosyl-, Arabinosyl-, Xylosyl-, Ribosyl oder ein anderer von Hexosen, Pentosen oder Tetrosen abgeleiteter Zuckerrest ist oder R_1 den Rest A - Z bedeutet, in dem A ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und Z eine Amino-, niedere Monoalkylamino-, niedere Dialkylamino-, Morpholino-, N-Pyrrolidino-, N-Piperidino-, N-Piperazino-, N'-niedere Alkyl-N-piperazino, N'-(ω -Hydroxy-niedere-alkyl)-N-piperazino- oder N'-(ω -Hydroxyalkoxy-niedere-alkyl)-N-piperazino-Gruppe, eine Hydroxyalkyl- oder eine Carboxyalkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, eine Dialkylamino-äthylaminocarbonylalkyl- oder Dialkylaminoäthoxycarbonylalkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen in

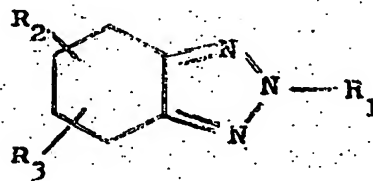
den Alkylresten, ein Carboxy-cyclohexylrest, ein Phenyl-, Alkylphenyl- oder ein Alkoxyphenylrest mit 1 oder 2 C-Atomen im Alkyl- bzw. Alkoxyrest, ein Fluor-, Trifluormethyl- oder ein Carboxyphenylrest, ein Phenylalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, ein Fluorphenylalkyl-, Carboxyphenylalkyl- oder ein Acylaminophenylalkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen im Acylrest, ein Imidazolylalkyl-, Triazolylalkyl- oder Tetrazolylalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, R_2 ein Wasserstoffatom, ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ein Cyclohexyl- oder Phenylrest, eine Carboxylgruppe oder ein Alkoxycarbonylrest mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkoxyrest und R_3 ein Wasserstoffatom oder ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen ist, und deren Säureadditionssalze und quartäre Ammoniumsalze, ausgenommen 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazol, 1-Phenyl- und 1-Phenyl-5-methyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol.

2. 1-Äthyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol.
3. 2-Äthyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol.
4. 1-Hexadecyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol.
5. 1-Carboxyäthyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol.
6. 1-Methoxycarbonyläthyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol.

7. 1-Carboxypropyl-(2)-4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol.
8. 1-Cyclohexyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol.
9. 1-Benzyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol.
10. 1-[4-Acetaminobenzyl]-4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol.
11. 5-Carboxy-4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol.
12. 4,6-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol.
13. 5,6-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol.
14. 1-Hexadecyl-5-methoxycarbonyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol.
15. Säureadditionssalze und quartäre Ammoniumsalze der 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazole nach Anspruch 1 bis 14.
16. Säureadditionssalze und quartäre Ammoniumsalze von 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazol. 1-Phenyl- und 1-Phenyl-5-methyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazol.
17. Verfahren zur Herstellung von 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazolen der allgemeinen Formel Ia und Ib



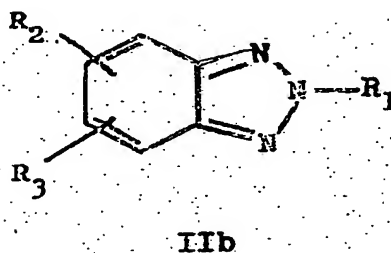
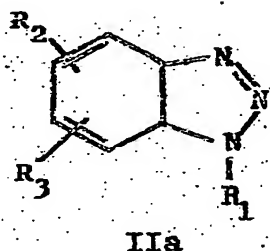
Ia



Ib

und ihrer Salze mit Säuren und quartären Ammoniumsalze, in der R_1 ein Wasserstoffatom, ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ein 5- oder 6-gliedriger Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl- oder Cycloalkyl-alkylrest mit 1 bis 18, vorzugsweise mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, ein Glukosyl-, Arabinosyl-, Xylosyl-, Ribosyl- oder ein anderer von Hexosen, Pentosen oder Tetrosen abgeleiteter Zuckerrest ist oder R_1 den Rest A - Z bedeutet, in dem A ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4-C-Atomen und Z eine Amino-, niedere Monoalkylamino-, niedere Dialkylamino-, Morpholino, N-Pyrrolidino-, N-Piperidino-, N-Piperazino-, N'-niedere Alkyl-N-piperazino, N'-(Hydroxy-niedere-alkyl)-N-piperazino- oder N'-(Hydroxyalkoxy-niedere-alkyl)-N-piperazinogruppe, eine Hydroxyalkyl- oder eine Carboxyalkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, eine Dialkylamino-äthylaminocarbonylalkyl- oder Dialkylaminoäthoxycarbonylalkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen in den Alkylresten, ein Carboxy-cyclohexylrest, ein Phenyl-, Alkylphenyl- oder ein Alkoxyphenylrest mit 1 oder 2 C-Atomen im Alkyl- bzw. Alkoxyrest, ein Fluor-, Trifluormethyl- oder ein Carboxyphenylrest, ein Phenylalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, ein Fluorphenylalkyl-, Carboxyphenylalkyl- oder ein Acylaminophenylalkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen im Acylrest, ein Imidazolylalkyl-, Triazolylalkyl- oder Tetrazolylalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, R_2 ein Wasserstoffatom, ein unverzweigter

oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ein Cyclohexyl- oder Phenylrest, eine Carboxylgruppe oder ein Alkoxy-carbonylrest mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkoxyrest und R_3 ein Wasserstoffatom oder ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen ist, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Benzotriazol der allgemeinen Formel IIa oder IIb



in der R_1 , R_2 und R_3 die vorstehend angegebene Bedeutung haben oder deren hydrierbare ungesättigte Vorläufer sind, entweder

(a) in Form des Säureadditionssalzes oder

(b) in Form der freien Base und in Gegenwart von mindestens 1 Äquivalent Säure je basische Gruppe

in Gegenwart von Palladium-, Rhodium- oder Platin-Katalysatoren oder deren hydriert und gegebenenfalls das erhaltene Salz des 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazols in bekannter Weise in die freie Base verwandelt und gegebenenfalls die freie Base in ein Säureadditionssalz oder quartäres Ammoniumsalz überführt.

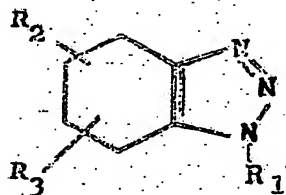
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in Gegenwart von auf Trägern aufgebrachten Palladium-, Rhodium oder Platin-Katalysatoren durchführt.
19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in Gegenwart von auf Kohle, Bariumsulfat, Titandioxid, Aluminiumoxid oder Kieselsäure aufgebrachten Palladium-Katalysatoren durchführt.
20. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in Gegenwart von auf Kohle, Bariumsulfat, Titandioxid, Aluminiumoxid oder Kieselsäure aufgebrachten Rhodium-Katalysatoren durchführt.
21. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in Gegenwart von auf Kohle, Bariumsulfat, Titandioxid, Aluminiumoxid oder Kieselsäure aufgebrachten Platin-Katalysatoren durchführt.
22. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung bei Temperaturen von 20 bis 120°C und bei Wasserstoffdrücken von 1 bis etwa 120 kg/cm² durchführt.
23. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in Wasser, Essigsäure, Pro-

pionsäure, einem niederen aliphatischen Alkohol, Glykol-
äthern, Diäthyläther, Tetrahydrofuran oder Gemischen da-
von, durchführt.

24. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Hydrierung in Gegenwart starker
Mineralsäuren durchführt.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Hydrierung in Gegenwart von Perchlorsäure durchführt.

26. Verfahren zur Herstellung von 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazolen der allgemeinen Formel Ia



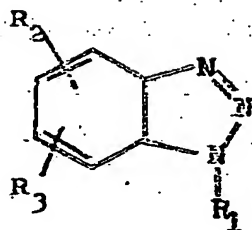
Ia

und ihrer Salze mit Säuren und quartären Ammoniumsalze,
in der R_1 ein Wasserstoffatom, ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 4
C-Atomen, ein 5- oder 6-gliedriger Cycloalkyl-, Alkylcyclo-
alkyl- oder Cycloalkyl-alkylrest mit 1 bis 18, vorzugswei-
se mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, ein Glukosyl-,
Arabinosyl-, Xylosyl-, Ribosyl- oder ein anderer von
Hexosen, Pentosen oder Tetrosen abgeleiteter Zuckerrest
ist oder R_1 den Rest A - Z bedeutet, in dem A ein unver-

109814/2238

BAD ORIGINAL

zweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und Z eine Amino-, niedere Monalkylamino-, niedere Dialkylamino-, Morpholino-, N-Pyrrolidino-, N-Piperidino-, N-Piperazino-, N'-niedere Alkyl-N-piperazino, N'-(ω -Hydroxy niedere-alkyl)-N-piperazino- oder N'-(ω -Hydroxyalkoxy-niedere-alkyl)-N-piperazinogruppe, eine Hydroxyalkyl- oder eine Carboxyalkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, eine Dialkylamino-äthylaminocarbonylalkyl- oder Dialkylaminoäthoxycarbonylalkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen in den Alkylresten, ein Carboxy-cyclohexylrest, ein Phenyl-, Alkylphenyl- oder ein Alkoxyphenylrest mit 1 oder 2 C-Atomen im Alkyl- bzw. Alkoxyrest, ein Fluor-, Trifluormethyl- oder ein Carboxyphenylrest, ein Phenylalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, ein Fluorphenylalkyl-, Carboxyphenylalkyl- oder ein Acylaminophenylalkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen im Acylrest, ein Imidazolylalkyl-, Triazolylalkyl- oder Tetrazolylalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, R_2 ein Wasserstoffatom, ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ein Cyclohexyl- oder Phenylrest, eine Carboxylgruppe oder ein Alkoxy-carbonylrest mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkoxyrest und R_3 ein Wasserstoffatom oder ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen ist, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Benzotriazol der allgemeinen Formel IIa



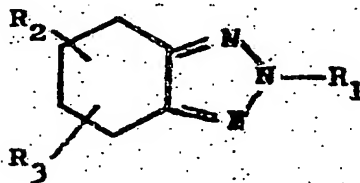
IIa

in der R_1 , R_2 und R_3 die vorstehend angegebene Bedeutung haben oder deren hydrierbare ungesättigte Vorläufer sind, in Eisessig an Palladium-Katalysatoren bei 20 - 120°C und bei Wasserstoffdrücken von 1 bis etwa 120 kg/cm² hydriert und gegebenenfalls die erhaltene Base in ein Säureadditionssalz oder quartäres Ammoniumsalz überführt.

27. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in Gegenwart eines Rhodium-Katalysators durchführt.

28. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in Gegenwart eines Platin-Katalysators durchführt.

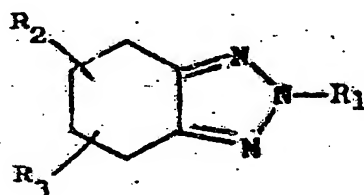
29. Verfahren zur Herstellung von 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazolen der allgemeinen Formel Ib



Ib

und ihrer Salze mit Säuren und quartären Ammoniumsalze, in der R_1 ein Wasserstoffatom, ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ein 5- oder 6-gliedriger Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl- oder Cycloalkyl-alkylrest mit 1 bis 18, vorzugsweise mit 1 bis 14 C-Atomen, im Alkylrest, ein Glukosyl-, Arabinosyl-, Xylosyl-, Ribosyl- oder ein anderer von Hexosen, Pentosen oder Tetrosen abgeleiteter Zuckerrest ist oder R_1 den Rest A - Z bedeutet, in dem A ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und Z eine Amino-, niedere Monoalkylamino-, niedere Dialkylamino-, Morpholino-, N-Pyrrolidino-, N-Piperidino-, N-Piperazino-, N'-niedere Alkyl-N-piperazino, N'-(ω -Hydroxy-niedere-alkyl)-N-piperazino- oder N'-(ω -Hydroxyalkoxy-niedere-alkyl)-N-piperazinogruppe, eine Hydroxyalkyl- oder eine Carboxyalkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, eine Dialkylamino-äthylaminocarbonylalkyl- oder Dialkylaminoäthoxycarbonylalkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen in den Alkylresten, ein Carboxy-cyclohexylrest, ein Phenyl-, Alkylphenyl- oder ein Alkoxyphenylrest mit 1 oder 2 C-Atomen im Alkyl- bzw. Alkoxyrest, ein Fluor-, Trifluormethyl- oder ein Carboxyphenylrest, ein Phenylalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, ein Fluorphenylalkyl-, Carboxyphenylalkyl- oder ein Acylamino-phenylalkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen im Acylrest, ein Imidazolylalkyl-, Triazolylalkyl- oder Tetrazolylalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, R_2 ein Wasserstoffatom, ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis

13 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ein Cyclohexyl- oder Phenylrest, eine Carboxylgruppe oder ein Alkoxy-carbonylrest mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkoxyrest und R_3 ein Wasserstoffatom oder ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen ist, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Benzotriazol der allgemeinen Formel IIb



IIb

in der R_1 , R_2 und R_3 die vorstehend angegebene Bedeutung haben oder deren hydrierbare ungesättigte Vorläufer sind, in Eisessig in Gegenwart von Rhodium-Katalysatoren bei 20 bis 120°C und bei Wasserstoffdrücken von 1 bis etwa 120 kg/cm² hydriert und gegebenenfalls die erhaltene Base in ein Säureadditionssalz oder quartäres Ammoniumsalz überführt.

30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in Gegenwart eines Platin-Katalysators durchführt.

31. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in Gegenwart eines Palladium-Katalysators durchführt.
32. Verfahren nach Anspruch 26 - 31, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in niederen aliphatischen Alkoholen, Glykoläthern, Diäthyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran oder deren Gemischen bei 60 - 150°C und 15 bis 120 kg/cm² Wasserstoffdruck durchführt.
33. Verwendung der 4,5,6,7-Tetrahydrobenzotriazole nach Anspruch 1 bis 16 als Korrosionsinhibitoren.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)